

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181090 A**(43) Date of publication of application: **06 . 07 . 99**

(51) Int. Cl.

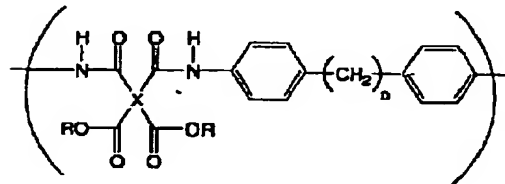
**C08G 73/10
G02F 1/1337**(21) Application number: **09357224**(22) Date of filing: **25 . 12 . 97**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**(72) Inventor: **EGUCHI TOSHIMASA****(54) POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION AND
LIQUID CRYSTAL ORIENTING AGENT**

(57) Abstract:

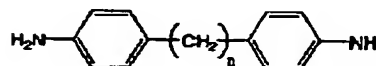
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of producing highly reliable liquid displays having no poor display due to scorching and useful as a liquid crystal orienting agent or the like, by using a polymer composed of a repeating unit including a specific diamine compound unit.

SOLUTION: This polyimide precursor composition comprises (A) a polyimide precursor having a repeating unit of formula I [X is a tetravalent organic group, such as benzene-1,2,4,5-tetrayl or cyclobutane-1,2,3,4-tetrayl; R is H or an alkyl; (n) is 4-16]. This composition is obtained, for example, by reacting tetracarboxylic acid dianhydride or a half alkyl ester thereof and a compound of formula II in a polar organic solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181090

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 73/10

G 0 2 F 1/1337

識別記号

5 2 5

F I

C 0 8 G 73/10

G 0 2 F 1/1337

5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-357224

(22) 出願日

平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 江口 敏正

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

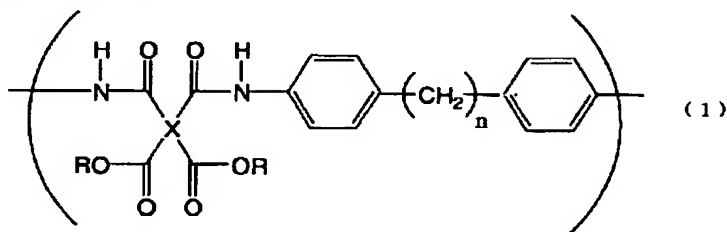
(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体組成物および液晶配向剤

(57) 【要約】

【課題】 信頼性に優れる液晶ディスプレイを製造することができる液晶配向膜を得られるポリイミド前駆体組成物およびこれを用いた液晶配向剤を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体組成物。

【化1】



(式中、Xは4価の有機基を表し、RはHまたはアルキル

基、nは4以上16以下の数を表す。)

1

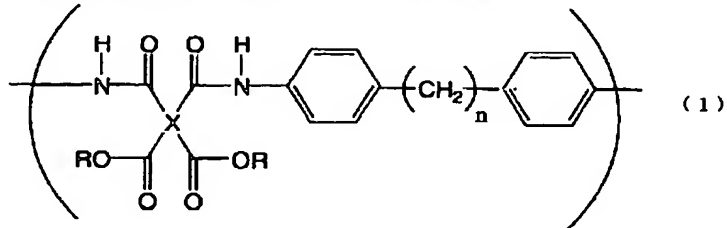
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される繰り返し単位を*

* 有するポリイミド前駆体組成物。

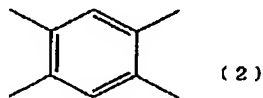
【化1】



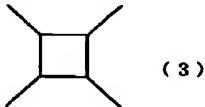
(式中、Xは4価の有機基を表し、RはHまたはアルキル基、nは4以上16以下の数を表す。)

【請求項2】 Xが式(2)および/または式(3)である請求項1記載のポリイミド前駆体組成物。

【化2】



【化3】



【請求項3】 nが4または6である請求項2記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のポリイミド前駆体組成物を樹脂成分とする液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリイミド前駆体組成物に関するものであり、更に詳しくは液晶ディスプレイの配向膜成形に適するポリイミド前駆体組成物および液晶配向剤に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイは薄型、軽量、少電力のディスプレイとして多くの装置に用いられている。従来

※来、液晶ディスプレイの配向膜としてポリビニルアルコールやポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂のような有機高分子膜を使用する方法が知られている。

【0003】しかし、近年液晶ディスプレイの特性向上に伴い、配向膜材料に対しても従来にもまして優れた特性が要求されるようになってきた。具体的には、液晶配向膜の機能の面においては、種々の条件下で優れた液晶配向性及び良好な電気光学特性を示し、かつ特性の経時劣化が少ないといったことである。従来の配向剤においては、最近開発された低しきい値電圧のネマティック液晶や、強誘電液晶、反強誘電液晶に対して使用した場合、長期間使用すると、焼き付き等の表示不良が発生するという問題が起こっている。

【0004】

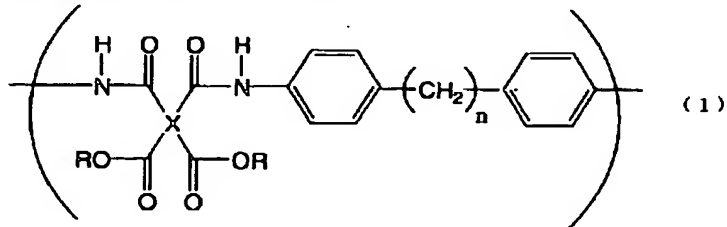
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、信頼性に優れた液晶ディスプレイを製造することができる液晶配向膜を得られるポリイミド前駆体組成物およびこれを用いた液晶配向剤である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、
1. 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体組成物

【0006】

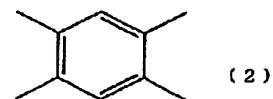
【化1】



【0007】(式中、Xは4価の有機基を表し、RはHまたはアルキル基、nは4以上16以下の数を表す。)であり、
2. Xが式(2)および/または式(3)である前記のポリイミド前駆体組成物

【0008】

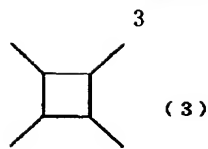
【化2】



☆【0009】

【化3】

☆



【0010】であり、

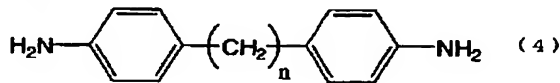
3. nが4または6である前記のポリイミド前駆体組成物であり、

4. 前記のポリイミド前駆体組成物を樹脂成分とする液晶配向剤である。

【0011】本発明のポリイミド前駆体組成物は、極性有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物またはそのハーフアルキルエステルと一般式(4)で表されるジアミンを反応させることにより得ることが出来る。

【0012】

【化4】



【0013】(式中、nは4以上16以下の数を表す。)

テトラカルボン酸二無水物として好ましいものの例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等であるが、これらに限定されるものではない。また、これらの2種以上を同時に用いてもかまわない。これらのうち、ピロメリット酸二無水物および/またはシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を用いた場合が特に良好である。

【0014】一般式(1)中のRをアルキル基とする場合には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコールとテトラカルボン酸二無水物を反応させてテトラカルボン酸ジエステルとした後ジアミンと脱水縮合するか、アルコールとポリイミド酸を脱水縮合させて得ることができる。

【0015】ジアミンとしては一般式(4)で表される構造のものが用いられるが、式中のnが4または6であるものが特に好ましい。

【0016】本発明の一般式(1)で表される構造を含むポリイミド前駆体は、一般式(1)で表される構造の効果損なわない範囲で他のジアミンを原料に用いても

4

かまわない。例を挙げると、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0017】反応に用いる有機極性溶媒として好ましいものの例を挙げると、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、m-クレゾール等があるが、これらに限定されるものではない。

【0018】以下実施例により詳細を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。

【0019】

【実施例】(実施例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン24.03g (0.10モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)300g中に溶解させる。原料投入口からピロメリット酸二無水物21.81g (0.10モル)を投入した後、系の温度を10℃に保ち窒素流入下攪拌を行いながら5時間攪拌を続けた。系の温度を室温に戻し、ポリイミド酸のNMP溶液であるポリイミド前駆体組成物を得た。このポリイミド前駆体組成物をNMPとブチルセロソルブにより、樹脂成分の濃度が5%、NMPとブチルセロソルブの比率が8:2になるように希釈して液晶配向剤とした。この液晶配向剤をフレキソ印刷法によりITO透明電極付きガラス基板上に塗布し、クリーンオープン中250℃で60分間の焼成を行い、配向膜を成膜した。この基板を用いて常法に従い、しきい値電圧が1.0Vの液晶を用いセルギャップ6μmのTN液晶セルを作成した。この液晶セルの表示は良好であった。さらに、この液晶セルを60℃環境下1Hzの矩形波で1000時間駆動後に同様の試験を行ったところ、良好な表示が得られた。

【0020】（実施例2）温度計、攪拌機、滴下ロート、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツロセパラブルフラスコ中、ピロメリット酸二無水物21.81g（0.10モル）、メタノール6.41g（0.20モル）をNMP200g中に溶解させる。滴下ロートからピリジン15.82g（0.20モル）を滴下し25℃で16時間反応を進めた。別の滴下ロート中にジシクロヘキシルカルボジイミド41.27g（0.20モル）をNMP100gに溶解し、これを取り付けて系中に滴下した。滴下後、1,6-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサン26.84g（0.10モル）を投入し、25℃で5時間攪拌を続けた。得られたけん濁液を濾過してジシクロヘキシルカルボジウレアを取り除き、ポリアミド酸メチルエステルのNMP溶液であるポリイミド前駆体組成物を得た。このポリイミド前駆体組成物をNMPとブチルセロソルブにより、樹脂成分の濃度が5%、NMPとブチルセロソルブの比率が8:2になるように希釈して液晶配向剤とした。以下実施例1と同様にしてTN液晶セルを作成した。この液晶セルの表示は良好であった。さらに、この液晶セルを60℃環境下1Hzの矩形波で500時間および1000時間駆動後に同様の試験を行ったところ、いずれも良好な表示が得られた。

表1

	テトラカルボン酸二無水物	一般式(4)中のnの数	処理前のムラ有無	60℃1Hz 500時間 駆動後の ムラ有無	60℃1Hz 1000時間 駆動後の ムラ有無
実施例3	PMDA	6	無	無	無
実施例4	PMDA	12	無	無	有(微少)
実施例5	NTDA	16	無	無	有(微少)
実施例6	BPDA	8	無	無	有(微少)
実施例7	CBDA	4	無	無	無
実施例8	CPDA	6	無	無	有(微少)

PMDA：ピロメリット酸二無水物

NTDA：ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

CBDA：シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

CPDA：シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物

【0023】（比較例1）1,4-ビス（4-アミノフェニル）ブタン24.03g（0.10モル）を2,2-ビス（4,4'-（4-アミノフェノキシフェニル））プロパン41.05g（0.10モル）に換えた以外は実施例1と同様に行い、TN液晶セルを作成した。この液晶セルの表示は良好であった。この液晶セルを60℃環境下1Hzの矩形波で500時間駆動後に同様の試験を行ったところ、濃淡のムラが発生し良好な表示ができなかった。

【0024】（比較例2）1,4-ビス（4-アミノフェニル）ブタン24.03g（0.10モル）を1,3-ビス（4-アミノフェニル）プロパン22.63g（0.10モル）に換えた以外は実施例1と同様に行い、TN液晶セルを作成した。この液晶セルの表示は良好であった。この液晶セルを60℃環境下1Hzの矩形波で500時間駆動後に同様の試験を行ったところ、濃淡のムラが発生し良好な表示ができなかった。

【0025】（比較例3）1,4-ビス（4-アミノフェニル）

ブタン24.03g（0.10モル）を1,20-ビス（4-アミノフェニル）エイコサン46.48g（0.10モル）に換えた以外は実施例1と同様に行い、TN液晶セルを作成した。この液晶セルは液晶の配向が不均一で、良好な表示が得られなかった。

【0021】（実施例3～8）テトラカルボン酸二無水物とジアミンを換えた以外は実施例1と同様に行い、表1に示す結果を得た。

【0022】

【表1】

【0026】実施例1～8では、ムラの無い良好な表示が得られ、60℃環境下1Hzの矩形波で500時間駆動後にもムラは発生せず良好な表示が得られた。式（2）および式（3）の構造を持つものでnが6または8の場合は1000時間後の表示もムラの発生が無く、特に優れるものであった。

【0027】比較例1では、一般式（4）で示される構造のジアミンを用いなかったため、60℃環境下1Hzの矩形波で500時間駆動後に同様の試験を行ったところ濃淡のムラが発生し良好な表示ができなかった。

【0028】比較例2では、一般式（1）中のnが4未満

の数であったため、60℃環境下1Hzの矩形波で500時間駆動後に同様の試験を行ったところ濃淡のムラが発生し良好な表示ができなかった。

【0029】比較例3では一般式(1)中のnが16を超える数であったため、60℃環境下1Hzの矩形波で500時間駆動を行う前でも良好な表示が得られなかった。 *

*【0030】

【発明の効果】本発明のポリイミド前駆体組成物およびこれを用いた液晶配向剤は、ムラの発生による表示の劣化が少なく信頼性に優れた液晶ディスプレイを製造することができるものである。